

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-135277

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

-----  
(51)Int.Cl. A61L 9/01

A01N 25/08

A01N 65/00

A61L 2/16

B01D 39/14

-----  
(21)Application number : 10-311178 (71)Applicant : SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 30.10.1998 (72)Inventor : ISHIKAWA TSUKASA  
MURAOKA MASARU

-----  
(54) ANTIBACTERIAL DEODORIZING AGENT AND FILTER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To sufficiently display antibacterial and deodorizing effects given by plant polyphenols safe and tender to people for long time by holding plant polyphenols with noncrystalline calcium phosphate.

SOLUTION: Plant polyphenols (normally, a mixture of a plurality of polyphenols of tannines, catechins and flavonoids) suitably used for a filter for a cleaner air and represented by an extraction component of tea and extraction components of fruits such as persimmons and applies, for instance, are held by noncrystalline calcium phosphate to obtain required antibacterial deodorizing agent. Noncrystalline tricalcium phosphate is calcium phosphate containing includes crystal water, shown by a general formula:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and especially, calcium phosphate with noncrystalline structure is

used. When applying antibacterial deodorizing agent to a filter, the agent is carried on a base material such as unwoven cloth, woven cloth and a porous sheet having air permeability to form filter.

-----  
LEGAL STATUS [Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-135277

(P2000-135277A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマト* (参考)
A 6 1 L 9/01		A 6 1 L 9/01	H 4 C 0 5 8
A 0 1 N 25/08		A 0 1 N 25/08	4 C 0 8 0
65/00		65/00	G 4 D 0 1 9
A 6 1 L 2/16		A 6 1 L 2/16	Z 4 H 0 1 1
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	G
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-311178

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 石川 幸

京都府相楽郡加茂町南加茂台8-4-5

(72) 発明者 村岡 勝

奈良県奈良市北市町68-2

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌消臭剤とそれを用いたフィルタ

(57) 【要約】

【課題】 植物ポリフェノール類の持つ抗菌、消臭効果を損なうことなく、長期間に亘って十分に発揮させることができ、しかも安全で人にやさしい新規な抗菌消臭剤と、それを用いた空気清浄用のフィルタとを提供する。

【解決手段】 抗菌消臭剤は、植物ポリフェノール類を、非晶質リン酸カルシウムに保持させた。フィルタは、上記抗菌消臭剤を、通気性を有する基材に担持させた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】植物ポリフェノール類を、非晶質リン酸カルシウムに保持させたことを特徴とする抗菌消臭剤。

【請求項2】植物ポリフェノール類が、果実類からの抽出成分である請求項1記載の抗菌消臭剤。

【請求項3】請求項1記載の抗菌消臭剤を、通気性を有する基材に担持させたことを特徴とするフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、植物から抽出される植物ポリフェノール類の抗菌、消臭効果を利用した新規な抗菌消臭剤と、それを用いた空気清浄用のフィルタとに関するものである。

【0002】

【従来の技術】喫煙によって生じる臭気成分は、同定されているだけでもおよそ20数種類が知られている。その主成分は酢酸、アンモニア、およびアセトアルデヒドの3種であり、このうち酢酸とアンモニアは、それぞれアルカリ性および酸性の物質で中和することによって比較的簡単に除去できるが、中性物質であるアセトアルデヒドの除去は難しいといわれている。

【0003】また、建築構造の変化に伴う室内の気密性の向上にしたがって、壁紙の接着剤や新建材などから発生する易揮発性物質（VOC）、とくにホルムアルデヒドの、人体に及ぼす影響がいわゆるシックハウス症候群として問題視され、それに対応すべく建築の脱ホルマリン化が進行しつつあるが、その進行の度合いは遅々としたものであり、またとくに、脱ホルマリン化の処置なしで既に建てられてしまった建築に対してはほとんど対策が施されていないのが現状である。しかもホルムアルデヒドは、前記アセトアルデヒドと同様に中性物質であるため、その除去が容易でないという問題もある。

【0004】また同じく室内の気密性の向上にしたがって、インフルエンザなどが以前よりも伝染しやすい傾向になりつつあることが取り沙汰されており、とくに室内環境での抗菌と消臭が、今後の重要な課題となりつつある。さらに最近の、清潔志向の高まりにともなって、多くの分野で、抗菌を謳った製品が製品化される傾向にあるが、今度は逆に、製品に添加される抗菌剤自体の安全性に対する疑問の声もあがっており、安全で、いわゆる人にやさしい抗菌剤が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】たとえば茶の抽出成分や、あるいは柿、リンゴなどの果実類の抽出成分に代表される植物ポリフェノール類（通常はタンニン類、カテキン類、フラボノイド類などの複数のポリフェノールの混合物）は、天然に存在する成分であって安全性にすぐれる上、細菌やウイルスの繁殖を抑制する効果、つまり抗菌効果を有し、しかもアンモニアやアミン類、アルデヒド類などの臭気成分に対しても強い消臭効果を有する

ことが知られている。

【0006】そこで、かかる植物ポリフェノール類を抗菌消臭剤として使用することが検討されており、たとえば特開平10-315号公報には、茶の抽出成分のうちカテキン類を、防かび剤などの他の成分とともに、空気清浄機用のフィルタを構成する繊維の表面に付着させることが記載されている。また同様に特開平9-141021号公報には、不織布のような多孔質シートの表面に、これもカテキン類などを付着させることが記載されている。

【0007】しかし植物ポリフェノール類は、水分の存在下において良好な抗菌、消臭効果を発揮するが、乾燥状態では十分に機能しないために、上記の構成では、その使用状況（とくに使用時の湿度）などにもよるが、抗菌、消臭効果が十分に発揮されないおそれがある。また上記のように植物ポリフェノール類を、いわば剥き出しの状態で使用した場合には、当該植物ポリフェノール類が酸化劣化、あるいは加水分解するなどして徐々に失われてしまうために、効果の持続性にも問題が生じる。

【0008】特開平8-291013号公報には、上記植物ポリフェノール類を、水溶液の状態では活性炭に保持させた抗菌消臭剤が記載されている。かかる構成では、同じ系中に水が存在する、つまり活性炭の細孔中に、植物ポリフェノール類と水とが一緒に保持されるために、植物ポリフェノール類の抗菌、消臭効果を、湿度条件などに関係なく常に十分に発揮させることができる。

【0009】したがって、活性炭自体が臭気成分を吸着して消臭する機能を有することと相まって、これまでよりも抗菌、消臭効果を向上できるものと期待されている。また植物ポリフェノール類は、上記のように活性炭の細孔中に保持されるため、これまでに比べてその酸化劣化や加水分解の進行が抑制される結果、抗菌、消臭効果の持続性も改善されるものと期待されている。

【0010】しかし、上記の構成について発明者らが検討したところ活性炭は、とくに乾燥した環境下では水を長期間に亘って保持できずに短期間で放出してしまい、その時点で抗菌、消臭効果が著しく低下することになるため、実際には、効果の持続性についてはあまり改善されないことが明らかとなった。この発明の目的は、植物ポリフェノール類の持つ抗菌、消臭効果を損なうことなく、長期間に亘って十分に発揮させることができ、しかも安全で人にやさしい新規な抗菌消臭剤と、それを用いた空気清浄用のフィルタとを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、発明者らはまず、植物ポリフェノール類を保持させるための、活性炭に代わる多孔質体について、種々検討を行った。その結果、生物の骨や歯などを構成する成分でもあるアパタイト系のリン酸カルシウムのうち非晶質リン酸カルシウムが最も好ましいことを見出し、この発

明を完成するに至った。

【0012】すなわちこの発明の抗菌消臭剤は、植物ポリフェノール類を、非晶質リン酸カルシウムに保持させたことを特徴とするものである。またこの発明のフィルタは、上記の抗菌消臭剤を、通気性を有する基材に担持させたことを特徴とするものである。アパタイト系のリン酸カルシウムには大別して、高温で焼結して製造される結晶質リン酸カルシウムと、焼結しないで製造される前記非晶質リン酸カルシウムとがあるが、このうち後者の非晶質リン酸カルシウムの方が、その比表面積が大きいので、水分や植物ポリフェノール類などをより多く保持することができる。

【0013】しかも非晶質リン酸カルシウムに保持された水分は、単にその細孔に吸着されているのではなく、後述するように結晶水として、非晶質リン酸カルシウムと弱いながらも化学的に結合した状態で保持されており、200℃を超える高温に加熱しないと失われないために、これまでよりも長期間に亘って、植物ポリフェノール類の抗菌、消臭効果を高める働きを、安定的に持続させることができる。

【0014】また非晶質リン酸カルシウムは、上記のように結晶質リン酸カルシウムに比較してその比表面積が高く、かつ結晶水を含むことから、静電的に活性化物質であると考えられ、それ自体が、表面が帯電している種々の細菌やウイルス、あるいはアンモニア、酢酸などの臭気物質、さらには大気汚染物質である $SO_x$ 、 $NO_x$ などを吸着して、植物ポリフェノール類の機能を補助し、補強する働きをする。

【0015】しかも、前述したように非晶質リン酸カルシウムは、生物の骨や歯などを構成する成分であるため安全性も高い。ただし非晶質リン酸カルシウムは、中性物質であるアルデヒド類は吸着できないし、細菌やウイルスの繁殖を抑制する抗菌効果もない。このため、非晶質リン酸カルシウムを単独で、植物ポリフェノール類を保持させずに使用した場合には、一旦吸着した細菌やウイルスなどが逆に繁殖して、却って空気清浄の妨げとなるおそれがある。

【0016】しかしこの発明では、かかる非晶質リン酸カルシウムに保持させる植物ポリフェノール類が、前述したようにアルデヒド類を吸着するとともに、抗菌効果を有するために、上述した非晶質リン酸カルシウムの弱点を補うこともできる。したがってこの発明の抗菌消臭剤は、植物ポリフェノール類の持つ抗菌、消臭効果を損なうことがないだけでなく、前述した非晶質リン酸カルシウムの働きによって却ってこれらの効果を補強しつつ、また上記のように逆に、非晶質リン酸カルシウムの弱点を植物ポリフェノール類の働きによって補いつつ、長期間に亘って、抗菌、消臭効果を十分に発揮させることができ、しかも安全で人にやさしいものとなる。

【0017】また、上記抗菌消臭剤を使用した、この発

明のフィルタは、上記の特性を利用して、たとえばエアコン、空気清浄機、石油ファンヒータ、加湿器、除湿機、電気掃除機、マスクなど用の、空気清浄のためのフィルタに好適に使用することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、この発明を説明する。この発明の抗菌消臭剤は、前述したように植物ポリフェノール類を、非晶質リン酸カルシウムに保持させることで構成される。非晶質リン酸カルシウムとは、一般式： $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$

で表されるように結晶水を含んだリン酸三カルシウムであって、とくにその結晶構造が非晶質のものを言う。

【0019】なお上記非晶質リン酸カルシウムのカルシウムの一部に、例えばバリウム、ストロンチウム、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、鉄、アルミニウム、チタンなどの元素が固溶していたり、あるいはカルシウムの一部が上記元素でイオン交換または置換されていたりしてもよい。また $PO_4$ の一部が、たとえば $VO_4$ 、 $SiO_4$ 、 $CO_4$ などの原子団の1種以上で置換されていてもよい。さらにリン酸カルシウムが、1種または2種以上の金属酸化物と複合してもよい。金属酸化物としては、これに限定されないがたとえば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどがあげられる。

【0020】非晶質リン酸カルシウムは、抗菌消臭剤の用途などにあわせて種々の形態とすることができるが、通常は、その平均粒径が0.5～200 $\mu m$ 程度、とくに0.5～50 $\mu m$ 程度で、かつ比表面積が10 $m^2/g$ 以上、とくに40～150 $m^2/g$ 程度であるような多孔質粒状に形成するのが好ましい。非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子の平均粒径が上記の範囲未満では、その元になる、スラリー中に含まれる非晶質リン酸カルシウムの1次粒子の粒径にもよるが、上記のような大きな比表面積を有する多孔質粒子を形成できないおそれがある。また逆に、平均粒径が上記の範囲を超えた場合には、その取り扱い時に多孔質粒子が崩れやすくなって、取り扱い性が低下するおそれがある。

【0021】また、多孔質粒子の比表面積が上記の範囲未満では、前述した、水や植物ポリフェノール類をより多く保持する効果や、あるいは細菌やウイルス、臭気物質などを吸着する効果が不十分になって、抗菌消臭剤としての抗菌、消臭効果が低下するおそれがある。なお、この明細書中で記載する粒子の平均粒径はいずれも、レーザー回折法により測定した値を示すものとする。

【0022】かかる多孔質粒状の非晶質リン酸カルシウムは、後述するようにその平均粒径が0.1 $\mu m$ 未満であるような微細な、非晶質リン酸カルシウムの1次粒子を含むスラリーを作製したのち、このスラリーを造粒することで製造される。すなわちまず、カルシウム成分を含む懸濁液に、攪拌下でリン成分の溶液を滴下して、最終的にそのpHを5～11程度、好ましくは6～8程度

に調整することで、上述した、非晶質リン酸カルシウムの微細な1次粒子を含むスラリーを調製する。

【0023】なおこの工程において、カルシウム成分として水酸化カルシウムを用いる場合は、リン酸成分としてリン酸水溶液を用いる。また、カルシウム成分として炭酸カルシウムまたはリン酸水素カルシウムを用いる場合は、リン酸成分としてリン酸ナトリウムを用いる。スラリーを造粒して製造される非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子が、前記のような大きな比表面積を有するようになるためには、スラリー中に含まれる1次粒子の平均粒径が小さいほど好ましく、前記のように0.1  $\mu\text{m}$ 未満、とくに0.01~0.06  $\mu\text{m}$ 程度であるのが好ましい。

【0024】1次粒子の平均粒径を調整するには、たとえばリン酸成分の溶液を滴下する際、あるいは滴下したあとの、カルシウム成分を含む懸濁液の攪拌速度などを調節すればよい。また、リン酸成分の滴下に先立って、攪拌下の懸濁液に中性または弱アルカリ性の水溶性高分子分散剤（たとえば弱アルカリ性のトリアクリル酸アンモニウム塩など）を添加してもよい。

【0025】水溶性高分子分散剤は、スラリー中に含まれる、粒径0.1  $\mu\text{m}$ 未満の微細な1次粒子が凝集するのを防止して、スラリーの貯蔵安定性を向上する働きをする。その添加量は、懸濁液に対して0.1~10重量%程度、とくに0.1~3重量%程度が好ましい。水溶性高分子分散剤の添加量が上記の範囲未満では、その添加効果が十分に得られず、また逆に上記の範囲を超えた場合には、それ以上の添加効果が得られないだけでなく、過剰の水溶性高分子分散剤が、形成された非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子に植物ポリフェノール類を保持させる際の妨げとなって、十分な抗菌、消臭効果を有する抗菌消臭剤を製造できなくなるおそれがある。

【0026】つぎに、上記スラリーを造粒して非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子を製造する。その方法としては種々考えられるが、前述したように大きな比表面積を有する多孔質粒子を製造するためには、スラリーを空気中などに噴霧しつつ乾燥させる噴霧乾燥造粒法が好適である。

【0027】製造される多孔質粒子の形状は、噴霧の条件やスラリーの粘度などによって、たとえば球状、板状、針状などの種々の形状となりうるが、このいずれの形状を有するものも使用可能である。ただし多孔質粒子の形状は、抗菌消臭剤の用途などにあわせて、その最適なものを選択するようにするのが望ましい。かかる非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子としては、たとえば積水化成工業（株）製の商品名「アバミクロン」などが市販されており、これらの市販品を用いることができる。

【0028】上記非晶質リン酸カルシウムに保持させる植物ポリフェノール類としては、前述したように茶の抽

出成分や、あるいは柿、リンゴ、ブドウ、カカオ、グレープフルーツ、栗、ブルーベリー、タマリンドなどの果実類からの抽出成分がいずれも使用可能である。ただし後者の、果実類からの抽出成分の方が、前者の茶の抽出成分に比べて抗菌、消臭効果にすぐれる上、その効果の耐久性、持続性の点でもすぐれるため、非晶質リン酸カルシウムに保持させる植物ポリフェノール類として好適に使用される。この原因としては、

① 後者の、果実類からの抽出成分の方が、前者の茶の抽出成分に比べて、抗菌、消臭のために機能すると考えられるフェノール性水酸基の数が多くこと、

② 茶の抽出成分に主に含まれる加水分解性のタンニンは、酸または酵素の働きによって、8つのフェノール性水酸基の中央部分が切れやすく、また同じく茶の抽出成分に多く含まれるエピカテキン、エピガロカテキンなどの単純ポリフェノール（カテキン類）は、前述したように酸化劣化、あるいは加水分解されやすいのに対し、果実類からの抽出成分に主として含まれる縮合型タンニンは、加水分解などに影響されない大きな分子を形成しており、しかもそれが酵素やアルコールなどの作用でさらに縮合して高分子化する性質を有していること、などがあげられる。

【0029】果実類からの抽出成分を得る方法は、通常の果汁の製造方法と同様である。すなわち、必要に応じて種子や果皮などを除去した生果実を圧搾もしくは粉碎したのち、果汁を分離回収すればよい。得られた果汁は、抽出成分である複数種の植物ポリフェノール類を含む水溶液であり、通常はこの果汁をそのまま、あるいは濃縮するか水を加えて希釈するかして適当な濃度に調製した状態で使用する。ただし、回収した果汁を一旦、フリーズドライ法などで乾燥させて、抽出成分である植物ポリフェノール類を固形化したのち、水に溶解して使用するようにしてもよい。

【0030】果実の種類、状態としては、たとえば柿を例にとると、甘柿よりも渋柿の方が、また成熟したものよりも未成熟のものの方が、糖分含有量が少なく、それに反比例して抗菌、消臭成分である植物ポリフェノール類が多いために好適である。成熟したものよりも未成熟のものの方が植物ポリフェノール類が多いのは、一般に植物は、種子が完全に成長していない未成熟の状態では、果実に苦味、辛味、渋味などを作って動物に食べられないように防衛する本能を有するためであると考えられている。

【0031】非晶質リン酸カルシウムに保持させる植物ポリフェノール類の量はとくに限定されないが、通常は、非晶質リン酸カルシウム100重量部に対して、固形分としての植物ポリフェノール類を1~100重量部程度、とくに1~50重量部程度の割合で保持させるのが好ましい。植物ポリフェノール類の保持量がこの範囲未満では、十分な抗菌、消臭効果が得られないおそれが

あり、逆にこの範囲を超えた場合には、過剰の植物ポリフェノール類が、非晶質リン酸カルシウムの表面を覆ってしまっており、吸着性能が低下するおそれがある。

【0032】植物ポリフェノール類を非晶質リン酸カルシウムに保持させるには、当該植物ポリフェノール類の溶液、つまり前述した果汁そのまま、あるいは果汁を濃縮するか希釈したもの、または果汁から得た固形分としての植物ポリフェノール類を水で溶かしたものに、非晶質リン酸カルシウムを浸漬するか、または上記の溶液を、非晶質リン酸カルシウムに噴霧、塗布すればよい。

【0033】そして、上記の操作を行って、植物ポリフェノール類を非晶質リン酸カルシウムに保持させたのち、必要に応じて乾燥させて余分な水分を除去してやると、この発明の抗菌消臭剤が得られる。かかるこの発明の抗菌消臭剤は、たとえば合成樹脂の成形品中に分散させるなどして、従来の抗菌剤と同様の用途に、あるいは通気性を有する適当な容器内に充てんするなどして、従来の消臭剤と同様の用途に、それぞれ使用することができるが、とくに前述したように空気清浄のためのフィルタに使用するのが、その抗菌、消臭効果を十二分に発揮できるように好ましい。

【0034】フィルタは、この発明の抗菌消臭剤を、通気性を有する基材に担持させることで構成される。基材としては、たとえばガラス繊維などの不燃性の繊維からなるものを含む不織布や織布、不燃紙などの紙類、多孔質シート、ウレタンフォームなどの、それ自体が通気性を有する材料からなるものや、あるいは金属板、プラスチック板などの、それ自体は通気性を有しない板材をコルゲートコア状、またはハニカム状などの通気性を有する形状に組み立てたものなどが、いずれも使用可能である。

【0035】かかる基材に抗菌消臭剤を担持させるには、たとえば抗菌消臭剤を含むスラリーを作製し、それを基材に塗布して乾燥させるか、またはスラリー中に基材を浸漬したのち引き上げて乾燥させればよい。さらには、上記スラリーをパルプとともに抄紙して、抗菌消臭剤をその内部に漉き込むことで直接に、フィルタを形成してもよい。

【0036】スラリーは、あらかじめ製造した抗菌消臭剤を水に添加し、攪拌混合して製造することもできるが、前述した抗菌消臭剤の製造過程で、植物ポリフェノールの溶液に非晶質リン酸カルシウムを添加したものを乾燥させずに、そのまま攪拌混合して製造するのが、効率的で好ましい。なおスラリーには、基材への塗布あるいは含浸後に固化または硬化して、当該基材の表面、または基材を構成する紙などの繊維の表面に抗菌消臭剤を含む被膜を形成し、あるいはフィルタの抄紙時にパルプと抗菌消臭剤とを結合させるために機能するバインダを添加してもよい。バインダは、たとえば非晶質リン酸カルシウムを添加する前の、植物ポリフェノールの溶液に

添加するなどすればよい。

【0037】かかるバインダとしては、たとえばアクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、アクリル-ウレタン樹脂、ウレタン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水性ビニルウレタン樹脂、常乾型フッ素樹脂などの、水溶性またはエマルジョン系の合成樹脂や、セラック樹脂、コーパルゴム、ダンマルゴムなどの天然系樹脂、あるいはコロイダルシリカなどの無機系バインダや、ポリイソシアネートとコロイダルシリカとの複合物などの有機・無機複合型バインダなどがあげられる。

【0038】バインダの添加量は、固形分である抗菌消臭剤の総量100重量部に対しておよそ5～150重量部程度、とくに20～70重量部程度であるのが好ましい。バインダの添加量がこの範囲未満では、当該バインダを添加したことによる、菌消臭剤を基材の表面に固着させる効果が十分に得られないおそれがあり、逆にこの範囲を超えた場合には、バインダの膜中に抗菌消臭剤が埋没してしまっており、抗菌、消臭効果が低下するおそれがある。

【0039】この発明のフィルタは、前述したようにその特性を利用して、たとえばエアコン、空気清浄機、石油ファンヒータ、加湿器、除湿機、電気掃除機、マスクなどの、空気清浄のためのフィルタとして、好適に使用することができる。

【0040】

【実施例】以下にこの発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

#### 《抗菌消臭剤》

##### 実施例1

柿果汁原液〔(株)三井物産商店製の商品名「液状アストリン」〕を精製水で希釈して、濃度10重量%の柿果汁水溶液を調製した。

【0041】つぎにこの水溶液に、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子〔積水化成工業(株)製の商品名「アバミクロンAP-12C」、球状、平均粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 〕を浸漬したのち引き上げて $100^\circ\text{C}$ で2時間、加熱乾燥し、さらに室温で24時間、乾燥させて抗菌消臭剤を製造した。製造された抗菌消臭剤は、厚生省の定めた化粧品原料基準外成分規格のうちカキタンニンの純度試験法による成分分析の結果、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子の細孔中に、柿果汁原液に含まれていた植物ポリフェノール類(固形分)を、非晶質リン酸カルシウム100重量部に対して25重量部の割合で保持したものであることが確認された。

##### 【0042】実施例2

柿果汁水溶液に代えて、濃縮りんご果汁液〔ニッカウキスキー(株)製の商品名「アップルフェノン22%濃縮液」〕を使用したこと以外は実施例1と同様にして、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子の細孔中に、りんご

果汁液中に含まれていた植物ポリフェノール類（固形分）を、非晶質リン酸カルシウム100重量部に対して18重量部の割合で保持した抗菌消臭剤を製造した。

#### 【0043】比較例1

非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子に代えて、当該非晶質リン酸カルシウムを電気炉で、1000℃で1時間、焼成して得た結晶質のリン酸カルシウム粒子を使用したこと以外は実施例1と同様にして、当該結晶質リン酸カルシウム粒子の細孔中に、柿果汁原液中に含まれていた植物ポリフェノール類（固形分）を、結晶質リン酸カルシウム100重量部に対して5重量部の割合で保持した抗菌消臭剤を製造した。

#### 【0044】比較例2

実施例1、2で使用したのと同じ非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子を果汁で処理せずに、そのまま比較例2とした。比較例3比較例1で使用したのと同じ結晶質のリン酸カルシウム粒子を果汁で処理せずに、そのまま比較例3とした。

#### 【0045】消臭性能試験I

上記各実施例、比較例のサンプルをそれぞれ1gずつ秤

$$\text{含水率}(\%) = (A_t - A_h) / A_h \times 100 \quad \cdots (1)$$

により含水率(%)を求めた。結果を表1に示す。

【表1】

#### 【0048】

	アンモニア (PPM)		アセトアルデヒド (PPM)		含水率 (%)
	10分後	30分後	10分後	30分後	
実施例1	15	10	25	20	5.0
実施例2	15	10	40	35	6.0
比較例1	30	25	40	35	1.2
比較例2	30	20	60	50	5.0
比較例3	40	30	70	60	1.2
対照例1	60	60	70	70	—

表より、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子に柿またはりんごから抽出した植物ポリフェノール類を保持させた実施例1、2の抗菌消臭剤はともに、各比較例に比べて消臭効果にすぐれることがわかった。その中でもとくに実施例1の抗菌消臭剤は、消臭が難しいといわれるアセトアルデヒドの消臭効果にすぐれていた。

【0049】これに対し、結晶質のリン酸カルシウム粒子に柿から抽出した植物ポリフェノール類を保持させた比較例1の抗菌消臭剤は、両比較例に比べて消臭効果が不十分であった。この原因としては、下記表2に示すように非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子（ACP）が、結晶質のリン酸カルシウム粒子（HAP）に比べてその比表面積が大きく、かつそれ自体が有する平衡水分率(%)と、それに伴う抗菌消臭剤としての含水率(%)が小さいことが考えられる。

$$\text{平衡水分率}(\%) = (W_t - W_h) / W_h \times 100 \quad \cdots (2)$$

により求めた。また比表面積はそれぞれのカタログデータから採用し、抗菌消臭剤の含水率(%)は前記の測定結果を流用した。

量してシャーレ内に散布したものを個別に、容量約6リットルの密閉容器内に入れたのち、この密閉容器内にアンモニアおよびアセトアルデヒドをそれぞれ注入した。両成分の濃度は、ガス検知管〔ガステック社製のNo. 3Lおよび92M〕を用いて測定したところ、アンモニアが60PPM、アセトアルデヒドが70PPMであった。

【0046】そしてつぎに、攪拌用のファンを回して密閉容器内の空気を攪拌しながら、注入から10分経過後、および30分経過後の容器内における、アンモニアおよびアセトアルデヒドの濃度(PPM)を、上記ガス検知管を用いて測定した。結果を、サンプルの抗菌消臭剤を密閉容器中に入れなかったときの結果を示す対照例1の結果とあわせて表1に示す。

#### 【0047】含水率の測定

各実施例、比較例のサンプルをそれぞれ100℃で2時間、乾燥させたのち測定した重量 $A_h$ (g)と、その後、同じサンプルを24時間、室温で大気中に放置したのち測定した重量 $A_t$ (g)とから、下記式(1)：

#### 【0050】

【表2】

	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平衡水分率 (%)	含水率 (%)
ACP	80	8	5.0~6.0
HAP	5	1以下	1.2

なお表中の平衡水分率(%)は、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子（ACP）、および結晶質のリン酸カルシウム粒子（HAP）をそれぞれ100℃で2時間、乾燥させ、ついでデシケータ中で24時間、放置したのち測定した重量 $W_h$ (g)と、その後、同じサンプルをデシケータから取り出して24時間、室温で大気中に放置したのち測定した重量 $W_t$ (g)とから、下記式(2)：

#### 【0051】抗菌試験I

実施例1、2および比較例2のサンプルをそれぞれ0.5gずつ加えた精製水50ミリリットルに、下記2種の

試験菌液を別々に0.5ミリリットル接種し、混合した試料中の生菌数を、試験開始時と、30℃で24時間、保存した後の2回に亘って、菌数測定培地を用いた混釈平均培養法によって測定した。

#### 【0052】試験菌液1

黄色ブドウ球菌〔*Staphylococcus aureus*, IF0 12732〕を、普通寒天培地〔栄研化学(株)製〕を用いて35℃で24時間、培養したのち生理食塩水に浮遊させて、菌数が約 $1.0^7/\text{ml}$ となるように調整した。

#### 試験菌液2

う蝕性レンサ球菌〔*Streptococcus mutans*, IF0 13955〕を、Brain Heart Infusion Agar〔Difco Laboratories社製〕を用いて35℃で24時間、培養したのち生理食塩水に浮遊させて、菌数が約 $1.0^7/\text{ml}$ となるように調整した。

【0053】結果を表3に示す。

#### 【0054】

【表3】

	黄色ブドウ球菌 (個)		う蝕性レンサ球菌 (個)	
	試験開始時	30℃24hr 後	試験開始時	30℃24hr 後
実施例1	$5.2 \times 10^5$	10 未満	$9.2 \times 10^5$	10 未満
実施例2	$5.2 \times 10^5$	10 未満	$9.2 \times 10^5$	10 未満
比較例2	$5.2 \times 10^5$	$8.4 \times 10^4$	$9.2 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$

表より、実施例1、2の抗菌消臭剤はともに、植物ポリフェノール類を保持させない非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子単独である比較例2に比べて、強い菌抑制効果を有することが確認された。

#### 【0055】《フィルタ》

##### 実施例3

実施例1と同様にして調製した、濃度10重量%の柿果汁水溶液に、バインダとしてのアクリル-シリコーン樹脂のエマルジョン〔三洋化成(株)製の商品名「サンモールSW-131」〕を、その固形分であるアクリル-シリコーン樹脂の濃度が5重量%となるように添加した。

【0056】ついでこの溶液100重量部に、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子〔積水化成工業(株)製の商品名「アバミクロンAP-12C」、球状、平均粒径 $12\mu\text{m}$ 、比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 〕を15重量部の割合で添加したのち、湿式媒体攪拌ミル機を用いて攪拌、混合してスラリーを作製した。そしてこのスラリーを、基材としての $120\text{g}/\text{m}^2$ のろ紙に含浸させたのち乾燥させて、フィルタを製造した。

#### 【0057】実施例4

実施例3で作製したのと同じスラリーにバルブを加えて抄紙して、 $220\text{g}/\text{m}^2$ のフィルタを製造した。

##### 実施例5

柿果汁水溶液に代えて、濃縮りんご果汁液〔ニッカウキスキー(株)製の商品名「アップルフェノン22%濃縮液」〕を使用したこと以外は実施例3と同様にして、フィルタを製造した。

#### 【0058】比較例4

柿果汁水溶液に代えて、同量の精製水を使用したこと以外は実施例3と同様にして、植物ポリフェノール類を保持していない非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子のみを担持させたフィルタを製造した。

##### 比較例5

非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子に代えて、当該非晶質リン酸カルシウムを電気炉で、 $1000^\circ\text{C}$ で1時間、焼成して得た結晶質のリン酸カルシウム粒子を同量、使用したこと以外は実施例3と同様にして、フィルタを製造した。

#### 【0059】消臭性能試験II

上記各実施例、比較例のフィルタをそれぞれ $180\text{mm} \times 60\text{mm}$ の大きさに切り出したサンプルをそれぞれ個別に、容量約6リットルの密閉容器内に入れたのち、この密閉容器内にアンモニアおよびアセトアルデヒドをそれぞれ注入した。両成分の濃度は、ガス検知管〔ガステック社製のNo. 3Lおよび92M〕を用いて測定したところ、ともに70PPMであった。

【0060】そしてつぎに、攪拌用のファンを回して密閉容器内の空気を攪拌しながら、注入から10分経過後、および30分経過後の容器内における、アンモニアおよびアセトアルデヒドの濃度(PPM)を、上記ガス検知管を用いて測定した。結果を、サンプルのフィルタを密閉容器中に入れなかったときの結果を示す対照例2の結果とあわせて表4に示す。

#### 【0061】

【表4】

	アンモニア (PPM)		7-ヒドロキシ-2-ヒドロキシ (PPM)		付着量 (g/m <sup>2</sup> )
	10 分後	30 分後	10 分後	30 分後	
実施例 3	4	2	0	0	12
実施例 4	0	0	0	0	22
実施例 5	0	0	40	35	15
比較例 4	20	10	70	60	—
比較例 5	15	10	60	55	12
対照例 2	70	70	70	70	—

なお表中の付着量は、前記の各サンプルをそれぞれ10℃で2時間、乾燥させ、ついで24時間、室温で大気中に放置したのち測定した重量 $U_t$  (g)と、抗菌消臭剤を担持しない基材2種(120g/m<sup>2</sup>のろ紙と、実

$$\text{付着量 (g/m}^2\text{)} = (U_t - U_h) / (0.18 \times 0.16) \quad \cdots (3)$$

によって求めた、各フィルタにおける植物ポリフェノールの付着量である。

【0062】上記表より、非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子に柿またはりんごから抽出した植物ポリフェノール類を保持させ、それを基材上に担持させた実施例3～5のフィルタはいずれも、各比較例に比べて消臭効果にすぐれることがわかった。その中でもとくに実施例3、4のフィルタは、消臭が難しいといわれるアセトアルデヒドの消臭効果にすぐれていた。

#### 【0063】消臭性能試験III

前記実施例4のフィルタを100cm<sup>2</sup>分、切り出してブリーツ状に折り畳んだ状態で流通管にセットしたのち、50PPMのアセトアルデヒドを含む空気を毎分3.0リットルの速度で1時間、流通させながら、当該

$$\text{除去率 (\%)} = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100 \quad \cdots (4)$$

によって求めたアセトアルデヒドの除去率(%)を、時間とともにプロットした。

【0066】結果を図1に示す。図より、実施例4のフィルタは長時間に亘って良好な消臭性能を維持できたが、比較例7のフィルタは時間とともに急速に、消臭性能が低下することがわかった。さらに比較例6のフィルタは、アセトアルデヒドに対する消臭効果がないことが確認された。

#### 【0067】抗菌試験II

実施例3、5のフィルタをそれぞれ50mm四方に切り出し、110℃で2時間乾燥させたものをサンプルとした。そしてこのサンプルをシャーレ上にセットし、その上に15mm角のろ紙を載せて、下記の試験菌液を0.1ミリリットル滴下後、37℃で24時間、培養した。

#### 【0068】試験菌液3

NB液体培地を生理食塩水で500倍に薄めたものに、大腸菌K12株〔Escherichia coli, IF0 3301〕を接種して、菌数が約10<sup>5</sup>/mlの菌液を調製した。つぎに、SCDLP液体培地10ミリリットルを用いて、バイブレータで抽出処理を行ったのち、カウント可能なように希釈した菌液をSCD寒天培地に0.2ミリリットル滴下し、コンラージ棒で塗り伸ばして30℃で24時

間培養し、コロニー数をカウントして、試験菌液1ミリリットルあたりのコロニー数に換算した。なお初発菌数は1.9×10<sup>5</sup>であった。

流通管の出口部分でのアセトアルデヒドの濃度変化を、ガス検知管〔ガステック社製のNo. 3Lおよび92M〕を用いて継続的に測定した。

【0064】また比較のために、前記比較例4、5で作製したのと同じスラリーを使用して、実施例4と同様にして製造した、植物ポリフェノール類を保持していない非晶質リン酸カルシウムの多孔質粒子のみを担持させたフィルタ(比較例6)、および柿から抽出した植物ポリフェノール類を保持した結晶質のリン酸カルシウム粒子を担持させたフィルタ(比較例7)についても同様の測定を行った。

【0065】そして、流通管の入口部分でのアセトアルデヒドの濃度 $C_1$ と、出口部分での濃度 $C_2$ とから、下記式(4)：

$$\text{除去率 (\%)} = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100 \quad \cdots (4)$$

間培養し、コロニー数をカウントして、試験菌液1ミリリットルあたりのコロニー数に換算した。なお初発菌数は1.9×10<sup>5</sup>であった。

【0069】また比較のために、前記柿果汁原液を直接にろ紙にしみこませて、同条件で乾燥させたもの(比較例8)および未処理のろ紙のみを同条件で乾燥させたもの(比較例9)についても同様の測定を行った。結果を表5に示す。

#### 【0070】

【表5】

	コロニー数(個)
実施例 3	5.5×10 <sup>5</sup> 未満
実施例 5	1.0×10 <sup>7</sup> 未満
比較例 8	4.5×10 <sup>7</sup>
比較例 9	2.0×10 <sup>8</sup>

表より、実施例3、5のフィルタはともに、比較例8、9に比べて、強い菌抑制効果を有することが確認された。

#### 【0071】

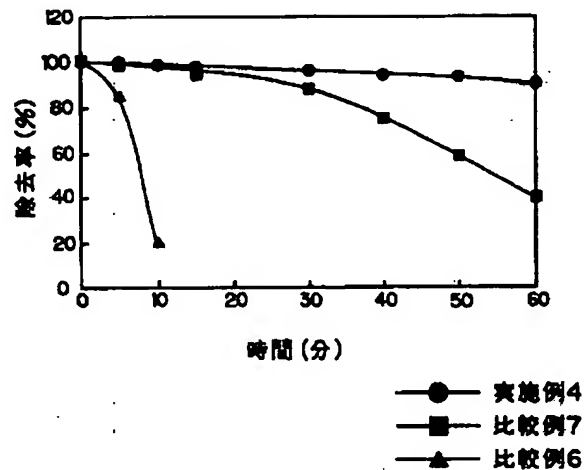
【発明の効果】以上、詳述したようにこの発明によれば、植物ポリフェノール類の持つ抗菌、消臭効果を損な

うことなく、長期間に亘って十分に発揮させることができ、しかも安全で人にやさしい新規な抗菌消臭剤と、それを用いた空気清浄用のフィルタとを提供できるという特有の作用効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例、および比較例で作製したフィルタの消臭効果を継続的に測定した結果を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C058 AA02 BB07 JJ08  
 4C080 AA03 BB02 BB05 CC01 CC02  
 CC08 HH05 JJ04 JJ05 JJ06  
 KK08 LL03 LL10 MM12 MM22  
 MM31 NN01 QQ17  
 4D019 AA01 AA10 BA12 BB05 BC06  
 BC10 CA02  
 4H011 AA02 BA04 BB22 BC18 DA02  
 DC10 DD05 DF03